

09. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 1 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 6 9 2 2 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 6 9 2 2 8 ]

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

PCT

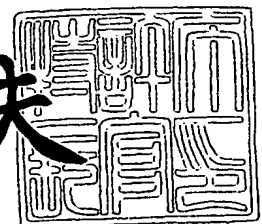
出 願 人                      堺化学工業株式会社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    5 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1341

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/08

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

    【氏名】 平山 聖子

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

    【氏名】 小林 恵太

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

    【氏名】 石井 淳也

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

    【氏名】 和田 瑞穂

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内

    【氏名】 中原 慎治

【特許出願人】

    【識別番号】 000174541

    【氏名又は名称】 堺化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100086586

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100120019

【弁理士】

【氏名又は名称】 八木 敏安

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004000

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法

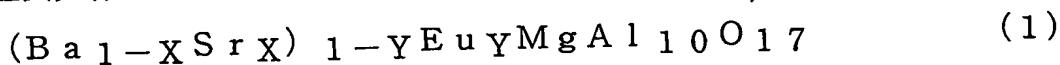
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、

インジウム、タンゲステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含有することを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【請求項 2】 インジウム、タンゲステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素をアルミニウム元素1モルに対して、0.0001～0.01モルの範囲で含有する請求項1記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【請求項 3】 2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、下記一般式(1)；



(式中、 $0 \leq X \leq 0.3$ 、 $0 < Y \leq 0.2$ )

で表される請求項1又は請求項2記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【請求項 4】 請求項1、2又は3記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法であって、

バリウム及び／又はストロンチウム(a)、マグネシウム(b)、アルミニウム(c)、ユーロピウム(d)、並びに、インジウム、タンゲステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素(e)のそれぞれの前駆体化合物の混合物を、還元雰囲気下で焼成する工程からなることを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法。

【請求項 5】 還元雰囲気下での焼成の前に、酸化雰囲気下で焼成する工程を有する請求項4記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明はアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、プラズマディスプレイパネル（以下、PDPと記す）等において、種々の蛍光体が使用されている。このような蛍光体のうち、青色蛍光体として（Ba、Sr）MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>等の2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体等が用いられている。

**【0003】**

このような2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、高温下にさらされたり、蛍光体を励起する為の真空紫外線、紫外線等にさらされたりすると劣化して輝度が低下する。この理由として、加熱により蛍光体表面が酸化作用を受けるため、特に青色蛍光体の発光中心である2価のEuが酸化されて3価となり、2価の青色発光が失われて輝度が低下するというメカニズムが提唱されている。

**【0004】**

蛍光体は、用途によっては成形時に高温での加熱を経ることがある。例えば、PDPの製造工程においては、背面ガラス板上にリブと呼ばれる隔壁を形成し、各蛍光体はバインダー及び溶剤でペースト化された後に隔壁間にそれぞれ混色することなく塗布される。その後バインダーを焼き飛ばし、前面ガラス板を融着させる目的で、400～500℃で加熱される。このような焼成工程では酸化作用だけではなく、蛍光体以外の誘電体や電極等の材料に元々含まれる水が蒸発するため、結果的に高湿度中での焼成となり、蛍光体に悪影響を及ぼす可能性も示唆されている。そのため、青色蛍光体では加熱焼成工程での輝度低下と発光色シフトを抑制することが大きな課題となっている。

**【0005】**

劣化抑制のために、蛍光体表面への化学的処理によって劣化を抑制する試みがなされている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3等）。しかし、これらの方法はいずれもホウ素やアンチモン、シリカ等の元素の化合物を表面に被覆

することであり、酸化劣化を完全に防ぐことが困難であるだけでなく、蛍光体表面を他物質で覆うために輝度が低下するという問題を生じる。

**【0006】****【特許文献1】**

特開平10-195428号公報

**【特許文献2】**

特開平10-298548号公報

**【特許文献3】**

特開平10-204429号公報

**【0007】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記に鑑み、優れた耐熱性及び真空紫外線や紫外線等に対する耐久性を有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

**【0008】****【課題を解決するための手段】**

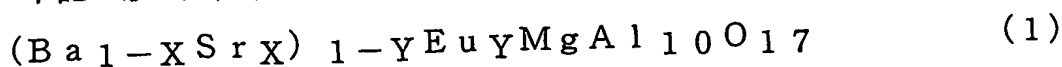
本発明は、2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含有することを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体である。

**【0009】**

上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素をアルミニウム元素1モルに対して、0.0001~0.01モルの範囲で含有することが好ましい。

**【0010】**

上記2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、下記一般式(1)；



(式中、 $0 \leq X \leq 0.3$ 、 $0 < Y \leq 0.2$ )

で表されるものであることが好ましい。

#### 【0011】

本発明は、上述したアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法であって、バリウム及び／又はストロンチウム (a)、マグネシウム (b)、アルミニウム (c)、ユーロピウム (d)、並びに、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素 (e) のそれぞれの前駆体化合物の混合物を、還元雰囲気下で焼成する工程からなることを特徴とする上述したアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法でもある。

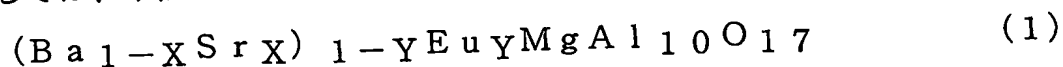
#### 【0012】

上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法においては、還元雰囲気下での焼成の前に、酸化雰囲気下で焼成する工程を有することが好ましい。

以下に、本発明を詳細に説明する。

#### 【0013】

本発明の蛍光体は、2 価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、このような蛍光体としては、通常知られているものを使用することができ、例えば、バリウム及び／又はストロンチウム、ユーロピウム、マグネシウム、アルミニウム、酸素からなるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を挙げることができる。このようなアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体としては、下記一般式 (1)；



(式中、 $0 \leq X \leq 0.3$ 、 $0 < Y \leq 0.2$ )

で表されるものであることが好ましい。

#### 【0014】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、2 価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含有するものである。上記元素は、上記アルカ

リ土類金属アルミン酸塩蛍光体中に存在するものであっても、上記元素化合物による表面処理のように表面に局在化して存在するものであってもよいが、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体中に存在するものであることが、より好ましい。上記金属としては、2種類以上を同時に含有するものであってもよいし、1種類のみを含有するものであってもよい。上記元素のなかでも、優れた耐熱性及び真空紫外線や紫外線等に対する耐久性を有する蛍光体を得られるため、タングステン、ニオブ、ビスマスがより好ましく、タングステンが最も好ましい。

#### 【0015】

上記インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素は、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体中にアルミニウム元素1モルに対して、0.0001～0.01モルの範囲で含有することが好ましい。0.0001モルより少ないと添加効果が小さく、0.01モルより多いと、輝度が低くなりすぎるため好ましくない。上記範囲は、使用する元素の種類によって相違するが、例えば、タングステン及び／又はニオブを使用した場合には、上記範囲の下限は、0.0003モル、上限は0.007モルであることが好ましい。更には、上記範囲の下限は0.0005モル、上限は0.003モルであることが最も好ましい。上記元素の含有量は、原料として使用する前駆体化合物において、アルミニウム前駆体化合物と上記元素の前駆体化合物との混合比率によって、特定の範囲内のものとすることができる。

#### 【0016】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、物性に影響を与えない範囲内で、上記元素以外の元素を含有するものであってもよい。但し、不純物が存在すると、輝度や耐熱性、真空紫外線に対する耐久性等に影響を与えるおそれがあるため、必須成分以外の元素は、1%未満であることが好ましい。

#### 【0017】

以下、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を製造方法の一例に沿って説明する。なお、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、以下の製造方法によって製造されたものに限定されるものではない。



## 【0018】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の主構成成分である各元素（バリウム及び／又はストロンチウム（a）、マグネシウム（b）、アルミニウム（c）、ユーロピウム（d）、並びに、インジウム、タンゲステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素（e））のそれぞれの前駆体化合物の混合物を還元雰囲気下で焼成する工程によって得ることができる。

## 【0019】

上記前駆体化合物としては特に限定されず、酸化物又は焼成すると酸化物になる化合物であればどのようなものでも用いることができる。

## 【0020】

バリウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、硫化バリウム、塩化バリウム、水酸化バリウム等を挙げることができる。ストロンチウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硫化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム等を挙げることができる。マグネシウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等を挙げることができる。アルミニウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を挙げることができる。ユーロピウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、塩化ユーロピウム、酢酸ユーロピウム等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

## 【0021】

インジウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化インジウム、三塩化インジウム、硝酸インジウム、水酸化インジウム、硫酸インジウム等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。タンゲステンの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化タングステ

ン、タングステン酸アンモニウム、六塩化タングステン等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。ニオブの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ニオブ、五酸化ニオブ等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。ビスマスの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ビスマス、硝酸ビスマス等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。モリブデンの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、塩化モリブデン等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

#### 【0022】

タンタルの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化タンタル、塩化タンタル、弗化タンタル等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。タリウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化タリウム、炭酸タリウム、硝酸タリウム等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。鉛の前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化鉛、炭酸鉛、硝酸鉛等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

#### 【0023】

上記前駆体化合物として使用される化合物は、できるだけ高純度であることが好ましく、特に揮発成分以外の不純物を含まないか、含有していても極めて少量であることが好ましい。原料中に不純物が存在していると、得られるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の物性が変化するおそれがあるため、好ましくない。原料としては、すべて純度99%以上のものを使用することが好ましい。上記それぞれの前駆体化合物は、目的とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体における各元素の割合に応じた比となるような割合で配合して、混合物とする。

#### 【0024】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造においては、更に融剤を使用しても良い。融剤としては特に限定されるものではないが、該蛍光体粒子の成長促進剤として機能し、尚且つ組成に影響することなく揮発するものが好ましく

、例えば、弗化マグネシウム、弗化アルミニウム等を挙げることができる。

#### 【0025】

上記前駆体化合物及び必要に応じて使用する上記融剤の混合物は、上記各成分を公知の方法によって混合することによって得ることができる。

上記混合の方法は、各成分が単独で凝集することなく均一に混合されるような方法であれば、特に限定されるものではない。具体的には例えば、ボールミルやブレンダー等を使用した乾式混合、溶媒存在下ホモジナイザー等の攪拌機やボールミル、ビーズミル等のメディア粉碎機で湿式混合した後に乾燥する方法、前駆体化合物の水溶性塩類の水溶液を調製して、pH調整剤によりpH調整して所定の組成になるように前駆体化合物の不溶性塩を沈殿させた後、洗浄し乾燥する方法、前駆体化合物の水溶性塩類の水溶液を調製した後に油剤と分散剤でW/O型エマルジョンを調製し、そのエマルジョン液を加熱脱水して得られる前駆体混合物の油性分散液を分別して得る方法等を挙げることができる。

#### 【0026】

上記混合物を還元雰囲気中で焼成することによって、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体が得られる。上記焼成は、1000～1700℃の範囲で行うことが好ましい。上記焼成温度が1000℃より低いと、完全にアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の結晶とならなかったり、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の結晶となっても結晶性が著しく悪くなったりするおそれがあり、1700℃より高いと粒子が大きくなりすぎて性能が著しく悪くなるおそれがあり、強い粒子間融着のため分散が困難となり均一な蛍光膜形成を著しく阻害するため好ましくない。上記還元雰囲気下での焼成においては、発光中心であるユーロピウムを還元するために、還元性雰囲気中で焼成することが必要とされるものである。

#### 【0027】

上記焼成は、還元雰囲気下で行うものである。上記還元雰囲気の条件は、特に限定されるものではないが、例えば、窒素と水素との混合ガス雰囲気下での焼成等を挙げることができる。上記窒素と水素との混合ガス雰囲気下での焼成においては、窒素と水素の混合割合は、99.9/0.1～80/20であることが好ましい。

## 【0028】

上記還元雰囲気下での焼成は、反応温度によって反応時間が異なるものであるが、反応を十分に進行させるためには、例えば、反応時間を0.5～10時間とすることによって、目的とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を効率良く得ることができる。

## 【0029】

上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法においては、上記還元雰囲気下での焼成の前に、必要に応じて、任意の雰囲気下での焼成を任意の回数行うものであっても良い。このような還元雰囲気下での焼成の前の焼成としては、例えば、酸化性雰囲気下での焼成等を挙げることができる。

## 【0030】

上記酸化性雰囲気下としては特に限定されず、例えば、大気雰囲気下、窒素と酸素との混合ガス雰囲気下での焼成などを挙げることができる。上記酸化性雰囲気下での焼成は、1000～1700℃の温度で行うことが好ましい。上記酸化性雰囲気下での焼成は、反応温度によって反応時間が異なるものであるが、反応を十分に進行させるためには、例えば、反応時間を0.5～10時間とすることによって、効率良く目的を達成することができる。上記任意の雰囲気下での焼成を行った後で還元性雰囲気下での焼成を行う場合、焼成物を適時粉碎してから還元性雰囲気下での焼成を行うことが好ましい。

## 【0031】

上述した方法によって得られたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、解砕することによって粒径を整えることが好ましい。上記解砕において用いる粉碎機は、ハンマーミル、流体エネルギーミル、ミックスマラー等の乾式粉碎機やボールミル、ビーズミル等の湿式粉碎機を用いることができる。上記解砕においては、強粉碎すると蛍光体の特性が著しく悪くなるため、焼成物の状態により、適した粉碎機の選定と最適な条件の設定が必要である。液体サイクロン等の分級操作も適宜利用することができる。

## 【0032】

このようにして得られる本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、耐熱

性及び真空紫外線や紫外線に対する耐久性に優れ、輝度の低下が生じず、PDP等の用途に好適に使用することができる。また、上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法も本発明の一部である。

### 【0033】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### （実施例1）

炭酸バリウム（分析純度99.39質量%）を24.11g、炭酸ストロンチウム（分析純度99.5質量%）を2.1g、水酸化マグネシウム（分析純度99.5質量%）を8.33g、酸化アルミニウム（分析純度99.27質量%）を73.32g、酸化ユーロピウム（III）（99.6質量%）を1.26g、酸化タングステン（VI）（試薬特級）を0.166g、弗化アルミニウム（試薬特級）を1.19gを電子天秤で秤量し、自動乳鉢にて60min間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボにいて、大気雰囲気下、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて10分間解砕した。次いで、水素10体積%/窒素90体積%の混合ガスにて還元性雰囲気に保持した電気炉で、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して還元焼成した後、得られた自動乳鉢にて10分間解砕した。

以上のようにしてタングステンをアルミニウム1モルに対してW元素として0.0005モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

### 【0034】

#### （実施例2）

酸化タングステン（VI）（試薬特級）を0.166g加えるかわりに酸化タングステン（VI）（試薬特級）を0.331g加えること以外は実施例1と同様にして、タングステンをアルミニウム1モルに対してW元素として0.001モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

### 【0035】

## 【比較例 1】

酸化タングステン (V I) (試薬特級) を 0.166 g 加えないこと以外は実施例 1 と同様にして、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

## 【0036】

## (耐熱性試験方法)

実施例 1、2 及び比較例 1 で調製した蛍光体を磁製ルツボに 2 g 測り取り、電気炉にて大気中 1 時間で 200℃ の割合で昇温し、500℃ で 1 時間保持した後、1 時間で 200℃ の割合で降温し、焼成した。また、保持温度を 600℃、700℃、800℃、900℃ として同様の焼成を行った。大塚電子 (株) 製 MCPD-3000 型蛍光スペクトル測定装置を用いて、実施例 1～2 及び比較例 1 の酸化焼成前後での輝度を測定した。 $(\text{焼成後の輝度}) / (\text{焼成前の輝度}) \times 100$  を輝度維持率として算出し、輝度維持率により焼成前後の各試料の劣化耐性を比較した。結果を表 1 に示す。

## 【0037】

【表 1】

	タングステン 元素含有量	輝度維持率 (%)				
		500℃	600℃	700℃	800℃	900℃
実施例 1	0.0005	97.8	94.8	89.6	88.0	83.0
実施例 2	0.001	100.2	96.4	90.8	89.1	82.2
比較例 1	—	98.4	91.9	86.6	84.3	78.6

## 【0038】

表 1 より、タングステンを含有しない比較例 1 のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体に比べ、タングステンを添加した実施例 1 及び 2 で得られたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体はいずれも焼成後の輝度維持率が高く、酸化による劣化耐性が向上していることが明らかである。

## 【0039】

## (実施例 3)

炭酸バリウム (分析純度 99.39 質量%) を 22.69 g 加え、炭酸ストロン

チウム（分析純度 99.5 質量%）を 2.14 g、水酸化マグネシウム（分析純度 99.5 質量%）を 8.33 g、酸化アルミニウム（分析純度 99.27 質量%）を 72.96 g、酸化ユーロピウム（III）（99.6 質量%）を 2.52 g、酸化インジウム（III）を 0.197 g、弗化アルミニウム（試薬特級）を 1.20 g を電子天秤で秤量し、自動乳鉢にて 60 min 間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボにいて、大気雰囲気下、1 時間に 200℃ の割合で昇温し、最高温度 1500℃ にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃ の割合で降温して焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて 10 分間解砕した。

次いで、水素 10 体積% / 窒素 90 体積% の混合ガスにて還元性雰囲気中に保持した電気炉で、1 時間に 200℃ の割合で昇温し、最高温度 1500℃ にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃ の割合で降温して還元焼成した後、得られた自動乳鉢にて 10 分間解砕した。

以上のようにしてインジウムをアルミニウム 1 モルに対して In 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

#### 【0040】

##### （実施例 4）

酸化インジウム（III）を 0.197 g 加えるかわりに、酸化タングステン（VI）（試薬特級）を 0.329 g 加える以外は実施例 3 と同様にして、タングステンをアルミニウム 1 モルに対して W 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

#### 【0041】

##### （実施例 5）

酸化インジウム（III）を 0.197 g 加えるかわりに、酸化タングステン（VI）（試薬特級）を 0.658 g 加える以外は実施例 3 と同様にして、タングステンをアルミニウム 1 モルに対して W 元素として 0.002 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

#### 【0042】

##### （実施例 6）

酸化インジウム（III）を 0.197 g 加えるかわりに、酸化タングステン（

VI) (試薬特級) を 1.66 g 加える以外は実施例 3 と同様にして、タングステンをアルミニウム 1 モルに対して W 元素として 0.005 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

#### 【0043】

(実施例 7)

酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えるかわりに、五酸化ニオブ (V) を 0.189 g にする以外は実施例 3 と同様にして、ニオブをアルミニウム 1 モルに対して Nb 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

#### 【0044】

(実施例 8)

酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えるかわりに、五酸化ニオブ (V) を 0.378 g にする以外は実施例 3 と同様にして、ニオブをアルミニウム 1 モルに対して Nb 元素として 0.002 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

#### 【0045】

(実施例 9)

酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えるかわりに、酸化ビスマス (III) を 0.331 g にする以外は実施例 3 と同様にして、ビスマスをアルミニウム 1 モルに対して Bi 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

#### 【0046】

(実施例 10)

酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えるかわりに、酸化モリブデン (VI) を 0.205 g にする以外は実施例 3 と同様にして、モリブデンをアルミニウム 1 モルに対して Mo 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

#### 【0047】

(実施例 11)



酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えるかわりに、酸化タンタル (V) を 0.314 g にする以外は実施例 3 と同様にして、タンタルをアルミニウム 1 モルに対して Ta 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

**【0048】**

(実施例 12)

酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えるかわりに、酸化タリウム (II) を 0.324 g にする以外は実施例 3 と同様にして、タリウムをアルミニウム 1 モルに対して Tl 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

**【0049】**

(実施例 13)

酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えるかわりに、酸化鉛 (II) を 0.317 g にする以外は実施例 3 と同様にして、鉛をアルミニウム 1 モルに対して Pb 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

**【0050】**

(比較例 2)

酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えないこと以外は実施例 3 と同様にして、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

**【0051】**

(耐熱性試験方法)

実施例 3 ~ 13 及び比較例 2 で調製した蛍光体を用いて、上記実施例 1、2 及び比較例 1 において行った耐熱性試験方法と同様の手法で、最高到達温度が 900 °C の場合の劣化耐性評価を行い、輝度維持率により焼成前後の各試料の劣化耐性を比較した。結果を表 2 に示す。

**【0052】**

【表 2】

	元素種	元素含有量	輝度維持率 (%)
実施例3	In	0.001	82.6
実施例4	W	0.001	97.5
実施例5	W	0.002	96.2
実施例6	W	0.005	85.4
実施例7	Nb	0.001	83.0
実施例8	Nb	0.002	90.4
実施例9	Bi	0.001	87.0
実施例10	Mo	0.001	82.3
実施例11	Ta	0.001	83.1
実施例12	Tl	0.001	84.7
実施例13	Pb	0.001	82.5
比較例2	—	—	79.0

## 【0053】

表2の結果から、比較例2のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体に比べて実施例3～13で得られたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、いずれも焼成後の輝度維持率が向上し、劣化耐性が向上したことが明らかである。

## 【0054】

(実施例14)

酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えるかわりに、酸化タングステン (VI) (試薬特級) を 0.166 g 加える以外は実施例3と同様にして、タングステンをアルミニウム1モルに対してW元素として0.0005モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

## 【0055】

(実施例15)

酸化インジウム (III) を 0.197 g 加えるかわりに、五酸化ニオブ (V)

を 0.095 g にする以外は実施例 3 と同様にして、ニオブをアルミニウム 1 モルに対して Nb 元素として 0.0005 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得た。

#### 【0056】

(真空紫外線照射による劣化試験)

実施例 4、14、15 及び比較例 2 で得られたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を用いて、真空紫外線照射による経時劣化試験を行った。試験に際して、まず真空紫外線を照射するための試験膜を調製した。上記実施例及び比較例によって得られたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体とエチルセルローズ及びターピネオールを、質量換算比でそれぞれ 17.5 : 1 : 9 の割合で混合し、フーバー式マラーにて分散したものを蛍光体ペーストとした。蛍光体ペーストを用いてスライドガラスに乾燥膜厚が 20  $\mu$ m になるように 2 × 2 cm の正方形に成膜した後、大気中 500℃ にて 20 分間焼成してバインダーや溶剤成分を除去した。

#### 【0057】

以上のようにして得られた焼成膜を試験片として、ウシオ電機社製真空紫外線ランプを用いて 5 Pa 以下の真空中で 147 nm の真空紫外線を各試験片につき 2 時間照射した。照射前後の輝度を測定し、照射後の輝度 / 照射前の輝度 × 100 を輝度維持率として算出して、その輝度維持率により照射前後の各試料の劣化度合いを比較した。結果を表 3 に示す。

#### 【0058】

【表 3】

	元素種	元素含有量	輝度維持率 (%)
実施例 4	W	0.001	92
実施例 14	W	0.0005	90
実施例 15	Nb	0.0005	95
比較例 2	—	—	85

#### 【0059】

表3の結果から、比較例2のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体に比べて、本発明による実施例4、14、15のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は5～10%程度輝度維持率が向上していることが明らかである。即ち、本発明では、酸化による劣化を抑制する効果だけでなく、真空紫外線の経時劣化に対しても抑制効果があることが明らかである。

#### 【0060】

##### 【発明の効果】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、加熱時及び真空紫外線照射時における経時劣化が著しく抑えられ、輝度維持性能に優れた蛍光体であることが明らかである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐熱性及び真空紫外線や紫外線等に対する耐久性を有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-069228
受付番号	50300418416
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 3月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月14日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 6 9 2 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 4 5 4 1 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1 9 9 1 年 6 月 2 9 日

住所変更

大阪府堺市戎之町西 1 丁 1 番 2 3 号

堺化学工業株式会社